WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/23817 A1 C08B 37/08 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. August 1996 (08.08.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP96/00318

(22) Internationales Anmeldedatum: 26. Januar 1996 (26.01.96)

(30) Prioritätsdaten:

195 03 465.1

3. Februar 1995 (03.02.95)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TANABE, Bettina [DE/DE]; Haus-Randerath-Strasse 4 a, D-41352 Korschenbroich (DE). WACHTER, Rolf [DE/DE]; Clausthal-Zellerfelder-Strasse 48, D-40595 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, FI, IS, JP, KR, NO, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: METHOD OF PREPARING LOW-VISCOSITY CATIONIC BIOPOLYMERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON NIEDRIGVISKOSEN KATIONISCHEN BIOPOLYMEREN

The invention concerns a method of preparing low-viscosity cationic biopolymers having an average molecular weight of between approximately 10,000 and approximately 2,000,000, wherein: (a) fresh crustacean shells are treated with dilute aqueous mineral acid; (b) the resultant demineralized first intermediate product is treated with alkalihydroxide solution; (c) the resultant slightly deproteinized second intermediate product is treated with dilute aqueous mineral acid; (d) the resultant decalcified third intermediate product is finally treated with concentrated aqueous alkali solution and simultaneously deacetylated to a content of between 0.15 and 0.8 mol acetamide per mol of monomer unit; and (e) the deacetylated fourth intermediate product is subject to an after-treatment at a temperature ranging from 50 to 100 C and optionally a pressure of between 1.5 and 3.0 bar.

(57) Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser kationischer Biopolymere mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 10.000 bis etwa 2.000.000, bei dem man (a) frische Krustentierschalen mit verdünnter wäßriger Mineralsäure behandelt, (b) das resultierende demineralisierte erste Zwischenprodukt mit wäßriger Alkalihydroxidlösung behandelt, (c) das resultierende geringfügig deproteinierte zweite Zwischenprodukt erneut mit verdünnter wäßriger Mineralsäure behandelt, (d) das resultierende decalcifizierte dritte Zwischenprodukt schließlich mit konzentrierter wäßriger Alkalilauge behandelt und dabei bis zu einem Gehalt von 0,15 bis 0,8 Mol Acetamid pro Mol Monomereinheit deacetyliert, und (e) das deacetylierte vierte Zwischenprodukt einer Nachbehandlung bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 100 °C und gegebenenfalls einem Druck von 1,5 bis 3,0 bar unterwirft.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungam	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan .	RO	Rumanien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechosłowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dânemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerik
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

WO 96/23817 PCT/EP96/00318

Verfahren zur Herstellung von niedrigviskosen kationischen Biopolymeren

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von niedrigviskosen kationischen Biopolymeren durch Nachbehandlung von bekannten Deacetylierungsprodukten des Chitins sowie die Verwendung der Biopolymeren zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Mitteln.

Stand der Technik

Chitosane stellen Biopolymere dar und werden zur Gruppe der Hydrokolloide gezählt. Chemisch betrachtet handelt es sich um partiell deacetylierte Chitine unterschiedlichen Molekulargewichtes, die den - idealisierten - Monomerbaustein (I) enthalten. Im Gegensatz zu den meisten Hydrokolloiden, die im Bereich biologischer pH-Werte negativ geladen sind, stellen Chitosane unter diesen Bedingungen kationische Biopolymere dar. Die positiv geladenen Chitosane können mit entgegengesetzt geladenen Oberflächen in Wechselwirkung treten und werden daher in kosmetischen Haar- und Körperpflegemitteln, aber auch als Verdicker in Tensidgemischen eingesetzt.

Übersichten zu diesem Thema sind beispielsweise von B.Gesslein et al. in HAPPI 27, 57 (1990), O.Skaugrud in Drug Cosm. Ind. 148, 24 (1991) und E.Onsoyen et al. in Seifen-Öle-Fette-Wachse 117, 633 (1991) erschienen.

Zur Herstellung der Chitosane geht man von Chitin, vorzugsweise den Schalenresten von Krustentieren aus, die als billige Rohstoffe in großen Mengen zur Verfügung stehen. Das Chitin wird dabei üblicherweise zunächst durch Zusatz von Basen
deproteiniert, durch Zugabe von Mineralsäuren demineralisiert
und schließlich durch Zugabe von starken Basen deacetyliert,
wobei die Molekulargewichte über ein breites Spektrum verteilt sein können. Entsprechende Verfahren zur Herstellung
von - mikrokristallinem - Chitosan sind beispielsweise in der
WO 91/05808 (Firextra Oy) und der EP-B1 0382150 (Hoechst)
beschrieben.

Kationische Biopolymere der genannten Art weisen jedoch mehrere Nachteile auf: Sie sind schwerlöslich, trüben aus, weisen in wäßrigen organischen Säuren eine gelförmige, häufig zu hohe Viskosität auf und sind anfällig gegenüber mikrobieller Kontamination.

Die komplexe Aufgabe der Erfindung hat demnach darin bestanden, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von kationischen Biopolymeren zur Verfügung zu stellen, das frei von den geschilderten Nachteilen sind.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von niedrigviskosen kationischen Biopolymeren mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 10.000 bis etwa 2.000.000 und vorzugsweise einem Aschegehalt von weniger als 0,3 Gew.-%, bei dem man

- (a) frische Krustentierschalen mit verdünnter wäßriger Mineralsäure behandelt,
- (b) das resultierende demineralisierte erste Zwischenprodukt mit wäßriger Alkalihydroxidlösung behandelt,
- (c) das resultierende geringfügig deproteinierte zweite Zwischenprodukt erneut mit verdünnter wäßriger Mineralsäure behandelt,
- (d) das resultierende decalcifizierte dritte Zwischenprodukt schließlich mit konzentrierter wäßriger Alkalilauge behandelt und dabei bis zu einem Gehalt von 0,15 bis 0,8 und insbesondere 0,2 bis 0,25 Mol Acetamid pro Mol Monomereinheit deacetyliert und
- (e) das deacetylierte vierte Zwischenprodukt einer Nachbehandlung bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 100 °C und gegebenenfalls einem Druck von 1,5 bis 3,0 bar unterwirft.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich kationische Biopolymere erhalten lassen, die in organischen Säuren gelöst
eine vorteilhaft niedrige Viskosität aufweisen, wenn man an
sich bekannte Deacetylierungsprodukte von seetierischem Chitin einer Temperaturnachbehandlung, gegebenenfalls unter erhöhtem Druck unterwirft.

Einsatzstoffe

Als Einsatzstoffe kommen Schalen von Krustentieren, vorzugsweise Krebs-, Krabben-, Shrimps- oder Krillschalen in Frage.
Im Hinblick auf die Kontaminierung durch Endotoxine und die
antimikrobielle Stabilisierung der Endprodukte hat es sich
als vorteilhaft erwiesen, fangfrische Rohstoffe einzusetzen.
Dies kann in der Praxis z.B. bedeuten, daß frisch gefangene
Krabben noch an Bord des Schiffes von ihren Schalen befreit
und diese bis zu ihrer Verarbeitung tiefgefroren werden. Es
ist natürlich ebenso möglich, den gesamten Fang einzufrieren
und an Land weiterzuverarbeiten.

Demineralisierung

Die Demineralisierung ist als erster Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders wichtig, da auf diesem Wege Endotoxine entfernt, die Deproteinierung wesentlich erleichtert
und schließlich die Grundlagen für die Herstellung von besonders aschearmen Biopolymeren gelegt werden. Die Demineralisierung wird durch Behandlung der Schalen mit wäßrigen Mineralsäuren, vorzugsweise verdünnter Salzsäure bei einer Tem-

peratur im Bereich von 15 bis 25, vorzugsweise etwa 20°C und einem pH-Wert von 0,3 bis 0,7, vorzugsweise etwa 0,5 durchgeführt.

Deproteinierung

Die Deproteinierung wird durch Behandeln der demineralisierten Zwischenprodukte mit wäßrigen Alkalihydroxidlösungen, vorzugsweise Natriumhydroxidlösung erreicht. Vorzugsweise führt man diesen Schritt bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 95, insbesondere 70 bis 80°C und einem pH-Wert von 12 bis 14 durch.

Decalcifizierung

Die Decalcifizierung gleicht in der Durchführung dem Demineralisierungsschritt. Auch hier wird das nunmehr deproteinierte Zwischenprodukt mit wäßrigen Mineralsäuren bei einer Temperatur im Bereich von 15 bis 25, vorzugsweie etwa 20°C und
einem pH-Wert von 0,3 bis 0,7, vorzugsweise etwa 0,5 behandelt. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, das decalcifizierte Zwischenprodukt vor der nachfolgenden Deacetylierung
bis auf einen Restwassergehalt von 5 bis 25 Gew.-% - bezogen
auf das nichtentwässerte Produkt - zu trocknen.

Deacetylierung

Die Deacetylierung wird unter Verwendung von konzentrierten Basen, beispielsweise konzentrierter Natron- oder Kalilauge wiederum bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 95, insbesondere 70 bis 98°C und einem pH-Wert von 12 bis 14 durchgeführt. Der Abbau wird soweit durchgeführt, daß ein Biopolymer erhalten wird, das einen Gehalt von 0,15 bis 0,25, vorzugsweise 0,16 bis 0,2 Mol Acetamid pro Mol Monomerbaustein resultiert. Der Deacetylierungsgrad kann im wesentlichen durch die Reaktionszeit eingestellt werden, die üblicherweise bei 1 bis 10 und vorzugsweise 2 bis 5 h liegt. Es hat sich ferner als vorteilhaft erwiesen, die Zwischenprodukte vor jedem neuen Verfahrensschritt neutral zu waschen.

Temperatur/Drucknachbehandlung

Die nach den Verfahrensschritten (a) bis (d) erhältlichen kationischen Biopolymeren stellen Gele dar, die als 2 Gew.-% Lösungen z. B. in Glycol- oder Essigsäure Viskositäten nach Brookfield im Bereich von 20.000 bis 30.000 mPa*s aufweisen. Durch eine Nachbehandlung bei erhöhten Temperaturen und gegebenenfalls bei erhöhtem Druck kann die Viskosität soweit herabgesetzt werden, daß niedrigviskose Produkte mit einer Viskosität nach Brookfield im Bereich von 100 bis 2000 mPa*s resultieren. Typischerweise findet die Temperaturnachbehandlung beispielsweise in einem Rührkessel bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 100 und vorzugsweise 80 bis 95°C statt. Für die Temperaturnachbehandlung unter Druck empfiehlt sich die Verwendung eines Autoklaven. Bei der Autoklavierung

stellt sich in Abhängigkeit von der Temperatur in der Regel ein autogener Druck im Bereich von 1,5 bis 3,0 und vorzugsweise etwa 2 bar ein. Neben den kationischen Biopolymeren können auch deren Lösungen in organischen Säuren wie Essigoder Glycolsäure autoklaviert werden.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen kationischen Biopolymeren lösen sich in organischen Säuren wie z.B. Essigsäure oder Glycolsäure klar und zeichnen sich beispielsweise als 2 Gew.-%ige Lösungen durch eine Viskosität nach Brookfield aus, die im Bereich von 100 bis 2000 und vorzugsweise von 200 bis 500 mPa*s liegt. Sie eignen sich daher zur Herstellung von kosmetischen Produkten wie beispielsweise Mitteln zur Haut- und Haarpflege und insbesondere Mitteln, die in Form von Sprays formuliert werden. Wird die Temperaturnachbehandlung im Autoklaven unter Druck durchgeführt, werden sterile Produkte erhalten, die sich in ausgezeichneter Weise auch für die Herstellung von pharmazeutischen Mitteln eignen.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

Beispiele

I. Herstellbeispiele

Vergleichsbeispiel V1:

- (a) 1000 g frisch ausgelöste Krabbenschalen (Aschegehalt 31,8 Gew.-% bezogen auf das Trockengewicht) wurden getrocknet und über einen Zeitraum von 12 h bei 18°C mit 3000 ml verdünnter, 1 molarer Salzsäure bei einem pHwert von 0,5 behandelt. Anschließend wurde das demineralisierte Produkt neutral gewaschen; der Aschegehalt bezogen auf Trockengewicht betrug 0,79 Gew.-%.
- (b) Das demineralisierte Produkt aus (a) wurden mit 5 Gew.%iger Natriumhydroxidlösung im Gewichtsverhältnis 1:3
 versetzt und 2 h bei 70°C gerührt. Anschließend wurde
 das deproteinierte Produkt 18 h bei 30°C gehalten. Das
 resultierende Material wurde wieder neutral gewaschen;
 der Aschegehalt bezogen auf Trockengewicht betrug
 0,6 Gew.-%.
- (c) Das deproteinierte Produkt aus (b) wurde wiederum im Gewichtsverhältnis 1: 3 mit 1 molarer Salzsäure versetzt. Der Ansatz wurde bei 18°C etwa 1,5 h leicht gerührt und anschließend neutral gewaschen. Das decalcifizierte, leicht rosa gefärbte Produkt wies einen Aschegehalt bezogen auf Trockengewicht von 0,08 Gew.-% auf und wurde vor der Weiterverabeitung durch Abpressen weitgehend von anhaftendem Wasser befreit.

(d) Das decalcifizierte Produkt aus (c) wurde im Gewichtsverhältnis 1: 4 mit 65 Gew.-%iger wäßriger Natriumhydroxidlösung versetzt und 4 h bei 95°C gehalten. Danach wurde das resultierende Chitosan mit Wasser neutral gewaschen, gefriergetrocknet und zermahlen. Es wurde ein blaß rosa gefärbtes Pulver erhalten, das sich in 1 Gew.-%iger Essigsäure auflöste. Der Acetylierungsgrad betrug nach ¹H-NMR-Untersuchung 0,17 Mol Acetamid/Mol Monomerbaustein. Die Ergebnisse der Viskositätsmessungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 1:

100 g des 1 Gew.-%ig in Glycolsäure gelösten Gels des kationischen Biopolymers aus V1 wurden in einen Dreihalskolben überführt und über einen Zeitraum von 24 h bei einer erhöhten Temperatur von 90°C nachbehandelt. Die Ergebnisse der Viskositätsmessungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 2:

100 g des kationischen Biopolymers aus V1 wurden in einen Autoklaven überführt und über einen Zeitraum von 20 min bei einer erhöhten Temperatur von 120°C und einem autogenen Druck von 2 bar nachbehandelt. Die Ergebnisse der Viskositätsmessungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

II. <u>Viskositätsmessungen</u>

Die Bestimmung der Viskosität erfolgte in einem Brookfield RVT-Viskosimeter bei 20°C (Spindel 5, 10 UpM).

<u>Tabelle 1</u>
Viskositäten der 2 Gew.-%igen Gele

Bsp.	<u>Viskosität</u> mPa*s
1 2	200 1.500
V1	25.000

Patentansprüche

- 1. Verfahren zur Herstellung von niedrigviskosen kationischen Biopolymeren mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 10.000 bis etwa 2.000.000, bei dem man
 - (a) frische Krustentierschalen mit verdünnter wäßriger Mineralsäure behandelt,
 - (b) das resultierende demineralisierte erste Zwischenprodukt mit wäßriger Alkalihydroxidlösung behandelt,
 - (c) das resultierende geringfügig deproteinierte zweite Zwischenprodukt erneut mit verdünnter wäßriger Mineralsäure behandelt,
 - (d) das resultierende decalcifizierte dritte Zwischenprodukt schließlich mit konzentrierter wäßriger Alkalilauge behandelt und dabei bis zu einem Gehalt von 0,15 bis 0,8 Mol Acetamid pro Mol Monomereinheit deacetyliert und
 - (e) das deacetylierte vierte Zwischenprodukt einer Nachbehandlung bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 100°C und gegebenenfalls einem Druck von 1,5 bis 3 bar unterwirft.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Mineralsäure verdünnte Salzsäure einsetzt.
- Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkalihydroxidlösung Natriumhydroxidlösung einsetzt.

- 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schritte (a) und (c) bei einer
 Temperatur im Bereich von 15 bis 25°C und einem pH-Wert
 von 0,3 bis 0,7 durchführt.
- 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schritte (b) und (d) bei einer
 Temperatur im Bereich von 50 bis 95°C und einem pH-Wert
 von 12 bis 14 durchführt.
- 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das decalcifizierte Zwischenprodukt
 aus Schritt (c) vor der Deacetylierung bis auf einen
 Restwassergehalt von 5 bis 25 Gew.-% trocknet.
- 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zwischenprodukte vor jedem neuen
 Verfahrensschritt neutral wäscht.
- 8. Verwendung der kationischen Biopolymeren nach dem Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7 zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Mitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No PCI/EP 96/00318

			-C1/EF 30/00318
A. CLASS	ification of subject matter C08B37/08		
According t	to international Patent Classification (IPC) or to both national clas	sufication and IPC	
	SEARCHED		
Minimum d IPC 6	documentation searched (classification system followed by classific C98B	ation symbols)	
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent tha	at such documents are includ	ed in the fields searched
Electronic o	data base consulted during the international search (name of data b	ase and, where practical, sea	rch terms used)
C. DOCUM	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 174 (C-589), 25 Apr & JP,A,01 005553 (SHINTO PAINT (January 1989, see abstract	ril 1989 CO LTD), 10	1-8
Y	GB,A,458 839 (DU PONT DE NEMOURS 21 December 1936 see page 6 - page 7	S AND CO)	1-8
y ,=	FR,A,2 701 266 (JEON DONG-WON) 1 1994 see example 1	l2 August	1-8
A	WO,A,91 05808 (FIREXTRA OY) 2 Ma cited in the application		
		-/	
X Furt	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family me	mbers are listed in annex.
'A' docum consid 'E' earlier filing t 'L' docum which citatio 'O' docum other t	ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another in or other special reason (as specified) the referring to an oral disclosure, use, exhibition or means	or priority date and it cited to understand the unvention and the cannot be considered involve an inventive document of particular cannot be considered document is combined to combine and the combined that the	thed after the international filing date to in conflict with the application but the principle or theory underlying the sur-relevance; the claimed invention movel or cannot be considered to step when the document is taken alone ar relevance; the claimed invention to involve an inventive step when the di with one or more other such document being obvious to a person skilled
later ti	ent published prior to the international filing date but han the priority date claimed	"&" document member of	
	actual completion of the international search 1 May 1996	10.06.96	: international search report
Name and r	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Ear (- 31-70) 340-3046	Authorized officer Lensen,	1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No PCI/EP 96/00318

		PCI/EP 96	, 00010
C.(Continu	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages		Relevant to claim No.
A	JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, vol. 33, no. 1, 1 January 1987, NEW YORK US, pages 177-189, XP002004402 HENRYK STRUCZCZYK: "Microcrystalline Chitosan"		
A	DATABASE WPI Week 9443 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 348281 XP002004403 & SU,A,1 821 471 (FAR E FISHING IND TECH INST) , 15 June 1993 see abstract		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Interional Application No PCT/EP 96/00318

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
GB-A-458839	NONE				
FR-A-2701266	12-08-94	CA-A- JP-A- JP-B- NO-A- PL-A-	2101079 6239902 7030123 932662 300024	09-08-94 30-08-94 05-04-95 09-08-94 22-08-94	
WO-A-9105808	02-05-91	CA-A-	2067788	21-04-91	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte onales Aktenzeichen
PCI/EP 96/00318

		PC1/	EP 96/00318
A. KLASS IPK 6	SIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C08B37/08		
*	000007,000		
ł			
	nternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen k	Klassifikation und der IPK	
<u></u>	ERCHIERTE GEBIETE rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymi	ibole)	
IPK 6	COSB	one,	
Recherchier	rte aber meht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen,	sowert diese unter die recherchierte	en Gebiete fallen
	<u> </u>		
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (l	Name der Datenbank und evtl. vo	erwendete Suchbegriffe)
	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategone*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Anga	ibe der in Betracht kommenden Te	eile Betr. Anspruch Nr.
Υ	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 174 (C-589), 25.Apr	÷1 1080	1-8
	& JP,A,01 005553 (SHINTO PAINT CO	O LTD),	
	10.Januar 1989,	•	
	siehe Zusammenfassung		
Υ	GB,A,458 839 (DU PONT DE NEMOURS 21.Dezember 1936	AND CO)	1-8
	siehe Seite 6 - Seite 7		
γ	FR,A,2 701 266 (JEON DONG-WON) 12	2 August	1-8
'	1994	Linugust	* •
	siehe Beispiel 1		
A	WO,A,91 05808 (FIREXTRA OY) 2.Mai	i 1 991	
	in der Anmeldung erwähnt		
		-/	
		•	
L' entre	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfam	
"A" Veröffe	entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,	oder dem Priontätsdatum ver	nach dem internationalen Anmeldedatum röffentlicht worden ist und mit der
aber nı	icht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen	Anmeidung nicht kollidiert, s Erfindung zugrundeliegenden Theone angegeben ist	sondern nur zum Verstandnis des der n Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden
Anmel		"X" Veröffentlichung von besonde	erer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung Veröffentlichung nicht als neu oder auf
scheine	nzu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer n im Recherchenbencht genannten Veröffentlichung belegt werden fer die als einem anderen besonderen Grund angegeben sel (werden	erfindenscher Tängkeit herub	end betrachtet werden
soil ode ausgefü	are and ement whereit besolvered or and alteraced is (wie	kann nicht als auf erfinderisch	her Tängkeit beruhend betrachtet ichung mit einer oder mehreren anderen
"O" Veröffe eine Be	entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, enutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	Veröffentlichungen dieser Ka diese Verbindung für einen F	itegone in Verbindung gebracht wird und
"P" Veröffe	mtlackana die sier dem internebenelen Ammeldedetsen, eben mark	'&' Veröffentlichung, die Mitglied	
Datum des A	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internation	
21	1 N-: 1006	1	0.06.96
. د	1.Mai 1996		
Name und P	Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevollmachtigter Bediensteter	г
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,		
	Fax: (+31-70) 340-3016	Lensen, H	

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte onales Aktenzeichen
PCI/EP 96/00318

		101721	36/00318
C.(Fortsetzt	mg) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komm	nenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, Bd. 33, Nr. 1, 1.Januar 1987, NEW YORK US, Seiten 177-189, XP002004402 HENRYK STRUCZCZYK: "Microcrystalline Chitosan"		
A	DATABASE WPI Week 9443 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 348281 XP002004403 & SU,A,1 821 471 (FAR E FISHING IND TECH INST) , 15.Juni 1993 siehe Zusammenfassung		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlic. gen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte Ponales Aktenzeichen
PCI/EP 96/00318

Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument			l(er) der familie	Datum der Veröffentlichung
GB-A-458839		KEINE		
FR-A-2701266	12-08-94	CA-A- JP-A- JP-B- NO-A- PL-A-	2101079 6239902 7030123 932662 300024	09-08-94 30-08-94 05-04-95 09-08-94 22-08-94
WO-A-9105808	02-05-91	CA-A-	2067788	21-04-91